الفصل الثالث د. جاسم

ذوبانية الرواسب

عملية الذوبان (الاذابة): هي عملية اختفاء ذرات أو جزيئات أو ايونات المادة المذابة Solute بين ذرات أو جزيئات المادة المذيبة Solvent.

قابلية الذوبان: كمية أو مقدار المادة المذابة التي تذوب مقدرة بالغم أو المول في حجم أو وزن معين من المذيب في درجة حرارة معينة.

يجب ان تكون ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني قليلة جدا بحدود (10^{-5} – 10^{-6}) مول/ لتر لكي نضمن عدم حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب. فمثلا ذوبانية أو كزالات الكالسيوم CaC_2O_4 هي بحدود 4.5×10^{-5} مول/ لتر وذوبانية كبريتات الرصاص تساوي 10^{-4} مول/ لتر. ويمكن تقليل ذوبانية الرواسب باستخدام الايون المشترك الذي يمكن اضافته عن طريق زيادة طفيفة من العامل المرسب أو عن طريق محلول الغسل كما يمكن تقليل ذوبانية الرواسب عن طريق الترسيب في محيط غير مائي (كحول– ماء) كما هو الحال عند ترسيب كبريتات الرصاص $pbSO_4$.

وقبل دراسة العوامل المؤثرة على الذوبانية يجب دراسة التوازنات الكيميائية التي تصاحب الترسيب.

حاصل الاذابة (ك. ذ): Solubility Products Ksp

هو حاصل ضرب التراكيز المولارية لايونات الجزء المتفكك أو الذائب من ملح شحيح الذوبان (ذوبانية اقل من 0.01 مول/لتر) كل مرفوع إلى قوة تساوي عدد مولاته في معادلة التفكك المتوازنة وهو ثابت بثبوت درجة الحرارة حيث ان الحرارة تؤثر على الذوبانية.

ويمكن ايجاد قيمة حال الاذابة بالاستعانة بقانون فعل الكتلة. ففي محلول يحوي على المركب الشحيح الذوبان MA تنشا حالة توازن بين الجزء الصلب من هذا المركب وايوناته كما في المعادلة التالية

$MA \Rightarrow M^+ + A^-$

الجزء الذائب صلب

عملية التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة، حيث ان:

$$K^* = \frac{a_M^+ \cdot a_A^-}{a_{MA}}$$

حيث ان:

a: تمثل الفعالية.

K^*: ثابت التوازن الثرموديناميكي.

a_{MA}: فعالية الجزء الصلب = 1.

اذن يمكن كتابة المعادلة السابقة بالشكل التالي:

$K^* = [M^+]\ [A^-]$

[ ]: تمثل التراكيز المولارية.

K_{sp}: ثابت فقط في المحاليل المخففة.

وللمركب M_mA_n:

$M_mA_n \Rightarrow mM^{n+} + nA^{m-}$

$K_{sp} = [M^{n+}]\ [A^{m-}]^n$

<u>ملاحظة:</u>

يتكون الراسب عندما يصبح حاصل ضرب تراكيز ايوناته المتفككة في التوازن اكبر من قيمة حاصل الاذابة لذلك الراسب.

حساب مقدار الذوبانية (S) من حاصل الاذابة (K_{sp}):

الذوبانية: هي مقدار ما يذوب من الملح (أو المادة المذابة مقدرا بالغرامات أو المولات في حجم معين من المذيب (أو في وزن معين من المذيب).

ان مقدار ما يذوب من كلوريد الفضة مثلا (أو أي ملح اخر) يتفكك إلى ايوناته الاولية في داخل المحلول إلى ايونات الفضة وايونات الكلوريد.

$$Agcl \rightleftharpoons Ag^{+} + cl^{-}$$

فلو كان مقدار ذوبانية Agcl هو X مول/ لتر. فان هذا المقدار الذائب من الملح سيتفكك إلى X مول من ايونات الفضة وX من ايونات الكلوريد وعليه فان:

$X = [Cl^{-}] = [Ag^{+}]$ = ذوبانية AgCl (مول/ لتر)

$$\therefore K_{sp} = X^2 = [Ag^{+}]^2 = [Cl^{-}]^2 = 10^{-10}$$

ولتحويلها إلى غم/ لتر

$$\therefore X = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mole/L}$$

$X_{mole/L} \times$ M.wt $= X(g/L)$

الوزن الجزئي

فاذا كان الوزن الجزيئي لكلوريد الفضة AgCl = 143.5gm/mole

فان ذوبانية AgCl (غم/لتر) = $10^{-5} \times 143.5$

اما عدد غرامات Ag^{+} أو Cl^{-} في لتر من المحلول = $10^{-5} \times 108$ غم/لتر Ag^{+}

$10^{-5} \times 35.5$ غم/ لتر Cl^{-}

امثلة حول حاصل الاذابة والذوبانية

<u>مثال (1):</u>

احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في لتر من الماء اذا علمت ان حاصل اذابتها هي 1.57×10^{-9}.

الحل:

$$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

$$X \quad 2X$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = X\ (2X)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = 4X^3$$

$$\therefore X^3 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4}$$

$$\therefore X = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mole/L}$$

$$\text{M. wt.}_{Bac(IO_3)_2} = 487 \text{ gm/mole}$$

$$\therefore \text{الذوبانية } S = 487 \times 7.3 \times 10^{-4}$$

$$= 0.3555 \text{ gm/L}$$

$$= 0.3555 \times 1000 = 355.5 \text{ mg/L}$$

مثال (2):

كم ملغم من يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ تذوب في 150 مل من الماء.

الحل:

$$M = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{v(ml)}$$

$$7.3 \times 10^{-4} = \frac{wt}{487} \times \frac{1000}{150}$$

$$wt = \frac{7.3 \times 10^{-4} \times 487 \times 150}{1000}$$

$$= 0.0533 \text{ gm}$$

$$= 0.0533 \times 1000 = 53.33 \text{mg}$$

مثال (3):

اذا كان حاصل الاذابة لكلوريد الفضة هو 1.08×10^{-10}. فكم هو حجم ماء الغسيل الذي يمكن ان يؤدي إلى فقدان 0.1 ملغم من ايون الكلوريد؟ وفقدان 0.1 ملغم من الراسب.

الحل:

$$Agcl \rightarrow Ag_x^+ + Cl_x^-$$

$$K_{sp} = [Ag^+][cl^-]$$

$K_{sp} = X \cdot X$

$1.08 \times 10^{-10} = X^2$

$$v.x = \sqrt{1.08 \times 10^{-10}} = 10^{-5} \text{mole/L} = [Ag^+] = [Cl^-]$$

وزن الصيغة للكلوريد = 35.5

∴ مقدار الذائب من ايونات الكلوريد = $10^{-5} \times 35.5 \times 10^3$

= 0.355 ملغم/ ليتر

Or:

$$M = \frac{wt}{mwt} \times lL$$

$$10^{-5} = \frac{wt}{35.5} \times l$$

$\therefore$ wt = 35.5×10^{-5} mg/L

= $35.5 \times 10^{-5} \times 1000$

= 0.355 mg/L

ان مقدار الماء اللازم لاذابة 0.1 ملغم من ايونات الكلوريد فيمكن ايجاده عن طريق النسبة والتناسب كما يلي:

وزن الكلوريد ملغم	حجم الماء مل
0.355	1000
0.1	X

$$\therefore X = \frac{1000 \times 0.1}{0.355} = 282ml$$

أما كمية الماء اللازمة لاذابة 0.1mg من الراسب فهي:

$M.wt_{AgCl}$ = 1.435 mg/mol

$$\frac{0.1}{1.435} \times 1000 = 69.68ml$$

حيث إن ذوبانية الراسب = $10^{-5} \times 143.5 \times 10^3$ = 1.435 ملغم

مثال (4):

هل سيتكون راسب لبرومات الفضة $AgBrO_3$ عند خلط حجوم متساوية من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.001 مولاري مع محلول برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ ذي تركيز 0.02 مولاري، علما بان حاصل اذابة برومات الفضة $K_{sp} = 6 \times 10^{-5}$.

الحل:

ان راسب برومات الفضة $AgBrO_3$ لا يصلح للتحليل الكمي الوزني عند ترسيبه من محلول مائي بشكل اعتيادي بسبب ذوبانيته العالية.

عند خلط حجمين متساويين من كل من المحلولين نترات الفضة وبرومات البوتاسيوم سيخفف تركيز كل منهم إلى نصف قيمته الاصلية.

من التركيز المولاري لايونات الفضة من نترات الفضة = $\frac{0.001}{2}$

= 0.0005 مول/ لتر

و$[Bro_3^-]$ = $\frac{0.02}{2}$ = 0.01 مول/ لتر

فان حاصل ضرب التركزين = $[Ag^+]\,[Bro_3^-]$

$= 0.01 \times 0.0005$

$= 10^{-6}$ مول^2 / لتر^2

وبما ان حاصل ضرب التراكيز هو اقل من قيمة ثابت حاصل الاذابة $6 \times 10^{-5} mol^2/L$ فانه سوف لا يتكون راسب.

مثال (5):

كم هو التركيز الادنى لايونات الفضة اللازمة لبدء ترسيب برومات الفضة $AgBrO_3$ من محلول 0.01 فورمالي من برومات البوتاسيوم؟ علما ان حاصل اذابة برومات الفضة يساوي 6×10^{-5}

الحل:

$$AgBro_3 \rightleftharpoons Ag^+ + Bro_3^-$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Bro_3^-]$$

$$6 \times 10^{-5} = [Ag^+]\ [0.01]$$

$$\therefore [Ag^+] = \frac{6 \times 10^{-5}}{0.01}$$

$$[Ag^+] = 6 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

هذا هو التركيز الادنى لايونات الفضة في المحلول قبل بدء عملية الترسيب (المحلول مشبع) وعند تجاوز هذا التركيز ستبدأ عملية تكون الراسب لان حاصل ضرب التراكيز المولارية لايونات الفضة وايونات البرومات سيتجاوز مقدار حاصل الاذابة.

<u>مثال (6):</u>

يهضم راسب أوكزالات الكالسيوم في محلول حجمة 300 مل. احسب النسبة المئوية للفقدان في وزن 0.25 غم من الراسب. علما ان ثابت حاصل الاذابة لـ$CaC_2O_4 = 1.9 \times 10^{-9}$.

الحل:

$$CaC_2O_4 \rightarrow Ca^{2+} + C_2O_4^{-2}$$

$$X \qquad X$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{-2}]$$

$$= \quad X \quad . \quad X$$

$$K_{sp} = X^2$$

$$1.9 \times 10^{-9} = X^2$$

$$\therefore X = 4.5 \times 10^{-5} mol/L = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{-2}]$$

ذوبانية CaC_2o_4

M.wt CaC_2O_4 = 128 وهو نفسه وزن الصيغة

الذوبانية S(gm/L) $= 4.5 \times 10^{-5} \times 128$

$= 5.76 \times 10^{-3}$ gm/L

ثم تحسب مقدار الذوبانية في 300 مل عن طريق النسبة والتناسب كما يلي:

حجم (مل)	وزن (غم)
1000	$10^{-3} \times 5.76$
300	X

$$\therefore X = \frac{300 \times 5.76 \times 10^{-3}}{1000}$$

$$= 1.728 \times 10^{-3} \text{ gm/300ml}$$

$$\therefore \text{النسبة المئوية للفقدان} = \frac{1.728 \times 10^{-3}}{0.25} \times 100$$

$$= 0.7$$

مثال (7):

ثلاثة محاليل منفصلة حجم كل منها 50 مل المحلول الاول يحوي 0.1 مولاري من ايونات الكاربونات. والثاني 0.1 مولاري من ايونات الكبريتات والثالث 0.1 مولاري من ايونات الفلوريد. اضيف لكل منها زيادة من ايونات الكالسيوم. ووجد ان تركيز ايونات الكالسيوم في كل محلول بعد حصول الترسيب هو 10^{-5} مولاري. احسب التركيز النهائي لكل من ايونات الكاربونات والكبريتات والفلوريد المتبقية في المحلول.

الحل:

أ. الكاربونات

$$\text{Ksp}_{\text{CaCo}_3} = 4.8 \times 10^{-9}$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

وبما ان تركيز ايونات الكالسيوم في المحلول (بعد الترسيب) هو 10^{-5} مولاري

$$\therefore 4.8 \times 10^{-9} = (10^{-5})(CO_3^{-2})$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{4.8 \times 10^{-9}}{10^{-5}} = 4.8 \times 10^{-4} mol/L(m)$$

ب. الكبريتات:

$\text{Ksp}_{(CaSO_4)} = 1.2 \times 10^{-6}$

$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$

$1.2 \times 10^{-6} = [10^{-5}][SO_4^{2-}]$

$\therefore [SO_4^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-6}}{10^{-5}}$

$\therefore [SO_4^{2-}] = 0.12 mole/L(M)$

ج. الفلوريد:

$\text{Ksp}_{(CaF_2)} = 4 \times 10^{-11}$

$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$

$4 \times 10^{-11} = [10^{-5}][F^-]^2$

$\therefore [F^-]^2 = \frac{4 \times 10^{-11}}{10^{-5}}$

$= 4 \times 10^{-6}$

$\therefore F = 2 \times 10^{-3} mole/L(M)$

أسئلة الفصل الثالث

3-1 اضيفت زيادة من كبريتات الكالسيوم الصلبة إلى الماء، وترك المحلول لحين نشوء حالة توازن. ثم اخذ جزء من المحلول ووجد انه يحوي على 1.1×10^{-3}M من ايونات الكالسيوم (Ca^{2+}). احسب حاصل اذابة كبريتات الكالسيوم.

الجواب: 1.2×10^{-6}

3-2 احسب ذوبانية (غم/ لتر) يوديد الرصاص PbI_2 اذا علمت ان حاصل اذابته هو 0.1×10^{-9}.

الجواب: $\frac{5.3}{0.3}$ غم/ ليتر

3-3 رشح محلول مائي مشبع لكاربونات المغنيسيوم $MgCO_3$ ووجد ان تركيز ايونات المغنيسيوم في الراشح هو 3.2×10^{-3}M. احسب حاصل اذابة كاربونات الكالسيوم.

الجواب: 1×10^{-5}

3-4 اذا كانت ذوبانية فلوريد الباريوم BaF_2 بدرجة 20مْ هي 0.161 غم/ 100 مل من الماء. احسب حاصل اذابته علما بان وزن الصيغة له = 175.36.

الجواب: 3.1×10^{-6}

3-5 احسب حاصل اذابة فوسفات الرصاص $Pb_3(PO_4)_2$ اذا علمت ان ما يذوب منها في الليتر الواحد بدرجة 20مْ هو 1.4×10^{-4} غم وان وزن صيغتها هو 811.4.

الجواب: 1.7×10^{-32}

3-6 اذا كان حاصل اذابة يوديد الفضة هي 8.3×10^{-17} فما هي ذوبانيته بالغرامات في 100 مل من الماء. علما ان وزن صيغة AgI هي 234.8.

الجواب: 2.4×10^{-7} غم/ 100مل

3- 7 أ. احسب تركيز ايونات الفضة في محلول مشبع بكرومات الفضة التي حاصل اذابتها 3.4×10^{-12}.

ب. احسب تركيز ايونات الفضة اذا كان هذا المحلول يحوي زيادة من ايونات الكرومات = Cro_4 مقدارها 2×10^{-2} مول/ الليتر.

الجواب: 1.2×10^{-5} مول/ الليتر

3-8 محلول يوديد البوتاسيوم تركيزه 0.04 مولار. تم تشبيعه بمحلول يوديد الرصاص PbI_2. ووجد ان تركيز المحلول النهائي هو 4.44×10^{-6} مولار بالنسبة لايونات الرصاص Pb^{++} احسب قيمة حاصل الاذابة K_{sp} لملح يوديد الرصاص PbI_2.

الجواب: 7.1×10^{-9}

3-9 احسب حاصل اذابة هيدروكسيد الحديدوز $Fe(OH)_2$ اذا علمت ان تركيز ايونات الهيدروكسيد في المحلول المشبع من هذا الملح هو 1.17×10^{-5}.

الجواب: 8×10^{-16}

3-10 وجد ان تركيز ايونات الفلوريد في محلول مشبع من فلوريد الرصاص هو 4.2×10^{-3}M احسب حاصل اذابة فلوريد الرصاص.

الجواب: 3.7×10^{-8}

3-11 وجد ان تركيز ايونات الالمنيوم في محلول مشبع من هيدروكسيد الالمنيوم هي 0.02 M واحسب حاصل اذابة هيدروكسيد الالمنيوم اذا علمت ان pH المحلول = 4.

الجواب: 2×10^{-22}

3-12 اذا علمت ان ذوبانية كلوريد الفضة هي 10^{-5} مول/ ليتر، فما هو حجم المحلول (من ضمنه ماء الغسيل) الذي يجب ان يستعمل في تحليل لا يزيد فيه مقدار الكلوريد المفقود عن 0.1 ملغم.

الجواب: 282 مل

3-13 هل يتكون راسب من $AgBrO_3$ عند خلط 250 مل من محلول يحوي على 0.5 غم من $AgNO_3$ مع 250 مل من محلول يحوي 0.7 غم من $KBrO_3$؟

3-14 اذا كانت ذوبانية Ag_2CrO_4 هي 2×10^{-5} مول/ 100 مل ووزن صيغته هي 332 فما هو الحجم الاصغر من الماء اللازم لاذابة 0.5 ملغم من Ag_2CrO_4.

الجواب: 7.5 مل.

3- 15 ما مقدار الذوبانية معبرا عنها بالملي مول/ ليتر وبالغرامات في 100 مل لكل مما ياتي:

	المركب	حاصل اذابته	وزن صيغته
أ.	PbI_2	8.7×10^{-9}	461
ب.	Hg_2Cl_2	1.1×10^{-18}	472
جـ.	$MgCO_3$	10^{-5}	84.3
د.	$PbSO_4$	1.8×10^{-8}	303

3-16 اذا اضيفت 25 ملغم من كلوريد المغنيسيوم إلى 100 مل من محلول 0.1 ع امونيا هل يتكون راسب؟

3- 17 اذا كان حاصل اذابة كبريتات الرصاص هو 1.9×10^{-8} فما هو تركيز ايونات الرصاص اللازم لـ

أ. بدء ترسب كبريتات تركيزها 0.05 M في محلول ما.

ب. خفض تركيز الكبريتات إلى 10^{-6} M في محلول ما.

الجواب: $Pb^{2+} = 10^{-2}M \times 1.9$

3- 18 كم هو تركيز ايون الكبريتات اللازم لخفض تركيز ايونات الرصاص إلى 0.1 ملغم/ ليتر في محلول ما؟

الجواب: $[SO_4^{2-}] = 10^{-3}M \times 3.9$

3-19 هل تستطيع ان تتخذ مقدار حاصل الاذابة كمقياس سريع للذوبانية. ايهما اكثر ذوبانية كرومات الفضة (حاصل اذابتها يساوي 3.4×10^{-12} ام كلوريد الفضة حاصل اذابته يساوي 10^{-10}).